

PCT/JP 03/13777

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

2003.10.03

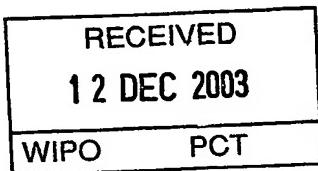
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月21日

出願番号
Application Number: 特願2003-360241
[ST. 10/C]: [JP 2003-360241]

出願人
Applicant(s): 本田技研工業株式会社

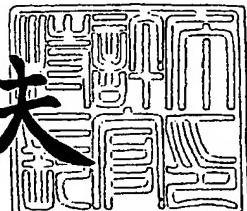


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

【書類名】 特許願
【整理番号】 PSF70671HT
【提出日】 平成15年10月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H01M 8/02
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 满田 直樹
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 新海 洋
【発明者】
 【住所又は居所】 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 七海 昌昭
【特許出願人】
 【識別番号】 000005326
 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100077805
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 佐藤 辰彦
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077665
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 千葉 剛宏
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2002-313740
 【出願日】 平成14年10月29日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 015174
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9711295

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、

該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して該固体高分子電解質膜を支持する接着性支持層とにより被覆されている膜ー電極構造体であって、

該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなることを特徴とする膜ー電極構造体。

【請求項 2】

前記接着剤は、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えることを特徴とする請求項1記載の膜ー電極構造体。

【請求項 3】

前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも2個のアルケニル基を備える分子とを含むことを特徴とする請求項1または請求項2記載の膜ー電極構造体。

【請求項 4】

前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆する拡散層を備えることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項記載の膜ー電極構造体。

【請求項 5】

前記拡散層は多孔質からなり、前記接着性支持層は、前記接着剤が該拡散層に浸透してなる接着剤浸透層により、該拡散層と一体化されていることを特徴とする請求項4記載の膜ー電極構造体。

【請求項 6】

前記接着剤浸透層は、前記多孔質からなる拡散層が該接着性支持層を被覆する領域で、該拡散層の空孔部に対する充填率が30~100%となる範囲で、前記接着剤が該拡散層に浸透して形成されていることを特徴とする請求項5記載の膜ー電極構造体。

【請求項 7】

前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、少なくとも一部分が他方の触媒層の外周縁と相異なる部分に位置していることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれか1項記載の膜ー電極構造体。

【請求項 8】

前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、他方の触媒層の外周縁よりも内周側に位置していることを特徴とする請求項7記載の膜ー電極構造体。

【請求項 9】

触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、

該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、

該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性支持層とにより被覆されており、該接着性支持層は該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する膜ー電極構造体の製造方法であって、

高分子電解質溶液から固体高分子電解質膜を形成する工程と、

該固体高分子電解質膜の該接着性支持層により被覆される部分に、表面粗さの最大高さR_{max}が3~20μmの範囲にある凹凸を形成する工程と、

シート状支持体上に、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤を塗布し、乾燥させて該接着性支持層を形成する工程と、

該固体高分子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、該シート状支持体上に形成された接着性支持層を、加熱下に押圧して接合する工程とを備えることを特徴とする膜ー電極構造体の製造方法。

【請求項 10】

前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも2個のアルケニル基を備える分子とを含むことを特徴とする請求項9記載の膜ー電極構造体の製造方法。

桂願2003-360241

【書類名】明細書

【書類名】明細書
【発明の名称】膜ー電極構造体及びその製造方法

【発明の名前】
【技術分野】

技術分野】

【0001】
本発明は、固体高分子型燃料電池に用いられる膜一電極構造体及びその製造方法である。

【背景技术】

〔育京校附〕
[0002]

【0002】 石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されている。また、一部では前記燃料電池が実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、前記燃料電池が好適に用いられる。

高分子電

〔0003〕

前記固体高分子型燃料電池に用いる膜-電極構造体として、従来、上記の特許で述べられて
いる（例えば特許文献1参照）。

[0004]

図8に示す膜-電極構造体12は、高分子電解質膜2と、高分子電解質膜2の外周縁に形成された触媒層3、4と、両触媒層3、4の上に積層された1対の拡散層5、6とからなる。膜-電極構造体12では、触媒層3、4と、拡散層5、6とが、高分子電解質膜2と同じ大きさに形成されており、各層3、4、5、6の外周縁が高分子電解質膜2の外周縁に一致するように積層されている。

100051

【0005】 膜一電極構造体12では、拡散層5を介して触媒層3に水素、酸素等の酸化性ガスを導入すると、触媒層3で生成するプロトンが高分子電解質膜2を介して、前記酸素極側の触媒層4に移動する。触媒層4では、拡散層6を介して空気、酸素等の酸化性ガスが導入されており、前記プロトンが酸素及び電子と反応して水を生成する。従って、両触媒層3、4を導線を介して接続することにより、膜一電極構造体12を燃料電池として用いることができる。

[0006]

ところが、図8に示すように、触媒層3, 4と、拡散層5, 6に供給されたガスが質膜2の外周縁に一致するように積層されていると、各拡散層5, 6に供給されたガスが高分子電解質膜2の外周縁から反対側に回り込み、互いに混合するとの問題がある。また触媒層3, 4の外周縁同士の位置が近いために、両触媒層3, 4が電気的に短絡する虞があるという問題もある。

[0007]

前記問題を解決するために、図9に示すように、高分子電解質膜1-2が、
散層5、6よりも大きく形成し、触媒層3、4、拡散層5、6の外周縁が高分子電解質膜
2の外周縁よりも内周側に位置するようにして積層した膜-電極構造体13が提案されて
いる（例えば特許文献2参照）。

[0008]

【0008】 前記構成の膜一電極構造体13によれば、各拡散層5、6に供給されたガスを、高分子電解質膜2の触媒層3、4、拡散層5、6の外周縁から外方に張り出した部分により遮蔽して、その混合を防止することができる。また、高分子電解質膜2の前記張り出した部分により、両触媒層3、4の電気的短絡を防止することができる。

100091

【0009】しかし、膜一電極構造体13を用いる燃料電池において、出力を向上するために高分子電解質膜2の膜厚を薄くすると、高分子電解質膜2の機械的強度が低下し、触媒層3、4、拡散層5、6の外周縁から張り出した部分が破損しやすくなる。そこで、本出願人により、図1、図2に示すように、一方の触媒層4の外周側全周に亘って高分子電解質膜2になり、出特2003-3098552

接着して高分子電解質膜2を支持する接着性支持層9を設け、触媒層4と、接着性支持層9により、高分子電解質膜2の一方の面を被覆するようにした膜一電極構造体1a, 1bが提案されている（特許文献3参照）。

【0010】

膜一電極構造体1a, 1bでは、接着性支持層9により、触媒層3, 4と、拡散層5, 6との外周縁から張り出して外方に延在する高分子電解質膜2が保護され、破損を防止することが期待される。また、膜一電極構造体1a, 1bでは、触媒層4と接着性支持層9とを被覆する拡散層6を形成することにより、前記高分子電解質膜2を保護する作用をさらに補強することができると期待される。

【0011】

しかしながら、燃料電池は運転中に高温、高湿の環境に曝されるため、膜一電極構造体1a, 1bの接着性支持層9を構成する接着剤の種類によっては、該接着性支持層9が高分子電解質膜2から剥離してしまい、高分子電解質膜2を保護する効果が十分に得られないことがある。

【特許文献1】米国特許第5176966号明細書

【特許文献2】特開2000-223136号公報

【特許文献3】特開2003-68323号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は、かかる不都合を解消して、燃料電池運転中の高温、高湿環境下においても固体高分子電解質膜から剥離することのない接着性支持層を備える膜一電極構造体を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

かかる目的を達成するために、本発明の膜一電極構造体は、触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して該固体高分子電解質膜を支持する接着性支持層とにより被覆されている膜一電極構造体であって、該接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなることを特徴とする。

【0014】

本発明の膜一電極構造体によれば、前記接着性支持層は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなるので、燃料電池運転中の高温、高湿の環境下に曝されても、前記固体高分子電解質膜に対して強固に接着することができ、剥離することができない。従って、前記固体高分子電解質膜の外周縁から外方に張り出して延在する前記固体高分子電解質膜を保護して、その破損を防止することができる。前記接着性支持層は、前記固体高分子電解質膜の一方の面にのみ設けられていてもよく、両面に設けられていてもよい。

【0015】

一方、前記接着性支持層が前記固体高分子電解質膜に強固に接着していると、前記高温、高湿環境下において該固体高分子電解質膜が膨張・収縮を繰り返したときに、該接着性支持層が前記膨張・収縮に追随できないことがある。このような場合には、該固体高分子電解質膜が前記接着性支持層の端縁部近傍で膨張・収縮を規制されて、応力集中を生じ、破損する虞がある。そこで、本発明の膜一電極構造体では、前記接着剤は、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えることを特徴とする。

【0016】

かかる接着剤により構成された接着性支持層によれば、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えるので、前記高温、高湿環境下における前記固体高分子電解質膜の膨張・収縮に追随することができ、その端縁部での該固体高分子電解質膜の応力集中を緩和して破損を防止することができる。

損を防止することができる。

【10017】

【0017】 前記接着剤としては、ポリシロキサン化合物と、少なくとも2個のアルケニル基を備える分子とを含むものを挙げることができる。前記接着剤は、前記アルケニル基が前記ポリシロキサン化合物と架橋することにより硬化する。

100181

【0018】 前記アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、ブテニル基等の1価の不飽和脂肪族基を挙げることができる。ポリシロキサン化合物と、前記アルケニル基を備える分子とは互いに独立の分子であってもよく、同一分子内に前記アルケニル基を備えるポリシロキサン化合物であって分子内架橋反応により硬化するものであってもよい。

100191

【0019】
また、本発明の膜一電極構造体は、前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆する拡散層を備えることを特徴とする。前記拡散層が、前記触媒層と前記接着性支持層とを被覆することにより、前記触媒層と前記接着性支持層とを補強して、該触媒層の外周縁から外方に張り出して延在する前記固体高分子電解質膜をさらに強力に保護することができる。

100201

【0020】
前記拡散層は、供給されたガスを前記触媒層に導くために多孔質からなることが有利である。しかし、前記多孔質からなる拡散層を備える膜一電極構造体において、複数の膜一電極構造体を相互に積層して燃料電池を構成すると、積層方向に過剰な面圧が掛かったときには該拡散層が塑性変形したり、損傷を受けることが懸念される。

100211

（0022）

【0022】
本発明の膜一電極構造体において、前記接着剤浸透層は、前記多孔質からなる拡散層が該接着性支持層を被覆する領域で、該拡散層の空孔部に対する充填率が30～100%となる範囲で、前記接着剤が該拡散層に浸透して形成されていることが好ましい。

〔10023〕

【0023】 前記接着剤浸透層は、前記接着剤の前記空孔部に対する充填率が30%未満では、前記拡散層に十分な強度を付与することができず、該拡散層の塑性変形や損傷を防止することができない。また、前記接着剤の前記空孔部に対する充填率が100%であるときには、前記領域の空孔部の全てに前記接着剤が充填されていることになるので、100%を超える充填率を規定することは意味がない。

100241

【0024】 前記接着性支持層は、例えば前記接着剤を前記拡散層上にスクリーン印刷することにより形成することができ、該拡散層の空孔部に対する該接着剤の充填率は該スクリーン印刷の条件を変えることにより調整することができる。前記スクリーン印刷において変更可能な条件としては、スクリーンについてはその材質、メッシュの線径、目開き、スキージについてはその角度、硬度、印圧、走査速度等を挙げることができる。

100251

【0025】 前記構成を備える膜一電極構造体は、前記1対の触媒層の外周縁が、前記固体高分子電解質膜を挟んで相互に一致するように位置していると、燃料電池を形成したときに、該固体高分子電解質膜は表裏両面の同一位置に該触媒層による応力が集中することになる。この結果、前記固体高分子電解質膜は、前記1対の触媒層の外周縁に挟まれる部分で破損する虞が大きくなる。

【0026】

そこで、本発明の膜一電極構造体は、前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、少なくとも一部分が他方の触媒層の外周縁と相異なる部分に位置していることを特徴とする。前記構成によれば、前記固体高分子電解質膜の表裏両面で、前記触媒層の外周縁による応力を分散し、該固体高分子電解質膜の破損を防止することができる。

【0027】

前記応力を分散するために、前記一方の触媒層の外周縁は、前記固体高分子電解質膜を挟んで、他方の触媒層の外周縁よりも内周側に位置していることが好ましい。

【0028】

本発明の膜一電極構造体は、触媒層を備える1対の電極と、両電極の該触媒層により挟持された固体高分子電解質膜とを備え、該触媒層は、該固体高分子電解質膜の外周縁よりも内周側に位置し、該固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面が、該触媒層と、接着性支持層とにより被覆されており、該接着性支持層は該触媒層の外周側に全周に亘って設けられ該固体高分子電解質膜に接着して支持する膜一電極構造体の製造方法であって、高分子電解質溶液から固体高分子電解質膜を形成する工程と、該固体高分子電解質膜の該接着性支持層により被覆される部分に、表面粗さの最大高さ R_{max} が $3 \sim 20 \mu m$ の範囲にある凹凸を形成する工程と、シート状支持体上に、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤を塗布し、乾燥させて該接着性支持層を形成する工程と、該固体高分子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、該シート状支持体上に形成された接着性支持層を、加熱下に押圧して接合する工程とを備える製造方法により有利に製造することができる。

【0029】

本発明の製造方法によれば、前記固体高分子電解質膜は、前記接着性支持層により被覆される部分に予め表面粗さの最大高さ R_{max} が $3 \sim 20 \mu m$ の範囲にある凹凸が形成されており、前記接着性支持層は、該固体高分子電解質膜の該凹凸が形成された部分に、加熱下に押圧することにより接合される。この結果、前記接着性支持層は、前記凹凸を備える前記固体高分子電解質膜との間で強固な接着力を得ることができ、燃料電池運転中の高温、高湿の環境下に曝されても剥離することがない。従って、前記触媒層の外周縁から外方に延在する前記固体高分子電解質膜が前記接着性支持層により保護され、その破損を防止することができる。

【0030】

前記凹凸は、一般に「シボ（皺）」と呼ばれる微小な凹凸であり、例えば、該凹凸と同一の表面粗さを備える金型を前記固体高分子膜に押圧することにより形成することができる。前記凹凸は、前記 R_{max} が $3 \mu m$ 未満では、前記固体高分子電解質膜と前記接着性支持層との間の接着力を強固にする効果が得られない。また、前記 R_{max} が $20 \mu m$ を超えると、前記固体高分子電解質膜と前記接着性支持層との間で十分な密着性が得られず、却って接着力が低下する。

【発明を実施するための最良の形態】**【0031】**

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。図1は第1の実施形態の膜一電極構造体の一構成例を示す説明的断面図、図2は他の構成例を示す説明的断面図であり、図3は第2の実施形態の膜一電極構造体の一構成例を示す説明的断面図、図4は他の構成例を示す説明的断面図である。また、図5は接着性支持層の接着強度の測定と該接着性支持層の端縁部近傍における応力集中を調べる試験とに用いる膜一電極構造体の構成を示す説明的断面図、図6は多孔質からなる拡散層の耐圧強度の測定に用いる膜一電極構造体の構成を示す説明的断面図であり、図7は多孔質からなる拡散層の耐圧強度の指標として荷重に対する塑性変形量を示すグラフである。

【0032】

次に、本発明の第1の実施形態について説明する。

【0033】

図1に示すように、本実施形態の膜一電極構造体1aは、固体高分子電解質膜2と、固体高分子電解質膜2を挟持する1対の触媒層3、4と、両触媒層3、4の上に積層された1対の多孔質拡散層5、6とを備えている。膜一電極構造体1aでは、触媒層3と多孔質拡散層5とにより電極7が形成されており、触媒層4と多孔質拡散層6とにより電極8が形成されている。

【0034】

前記固体高分子電解質膜2は触媒層3、4よりも大きく形成されており、触媒層3、4は固体高分子電解質膜2の外周縁よりも、内周側に位置するように積層されている。そして、固体高分子電解質膜2の一方の面は、触媒層4と、固体高分子電解質膜2に接着されて固体高分子電解質膜2を支持する接着性支持層9とにより被覆されている。接着性支持層9は、触媒層4の外周側に全周に亘って設けられており、触媒層4と接着性支持層9とは、多孔質拡散層6により被覆されている。また、固体高分子電解質膜2の他方の面は、触媒層3の外周縁から外方に張り出して延在する部分が露出されている。

【0035】

膜一電極構造体1aでは、触媒層3は触媒層4よりも大きく形成されており、触媒層4の外周縁は、固体高分子電解質膜2を挟んで、触媒層3の外周縁よりも内周側に位置している。しかし、図2に示す膜一電極構造体1bのように、触媒層4が触媒層3よりも大きく形成されていて、触媒層3の外周縁が、固体高分子電解質膜2を挟んで、触媒層4の外周縁よりも内周側に位置するようにしてもよい。

【0036】

前記固体高分子電解質膜2は、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン化合物等の高分子電解質からなり、例えば50μmの乾燥膜厚を備えている。

【0037】

前記触媒層3、4は、触媒粒子とイオン導伝性バインダーとからなる。前記触媒粒子としては、例えば、カーボンブラック（ファーネスブラック）に白金粒子を、白金：カーボン粒子=1:1（重量比）となるように担持させたものを用いる。また、イオン導伝性バインダーとしては、前記高分子電解質が用いられる。

【0038】

前記多孔質拡散層5、6は、カーボンペーパーと、該カーボンペーパー上に形成された図示しない下地層とからなる。前記下地層は、例えば、カーボンブラックと、ポリテトラフルオロエチレン粒子との4:6（重量比）の混合物であり、該下地層上に触媒層3、4が形成される。

【0039】

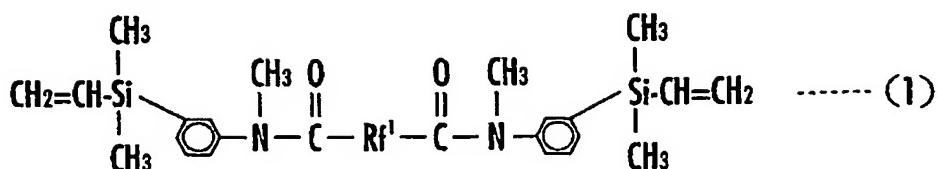
前記接着性支持層9は、分子構造中にフッ素原子を有する接着剤により構成されている。前記接着剤は、ポリシロキサン化合物と、少なくとも2個のアルケニル基を備える分子とを含み、前記アルケニル基が前記ポリシロキサン化合物と架橋することにより硬化するものが好ましい。また、前記接着剤は、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備えることが好ましい。

【0040】

このような接着剤として、例えば、次式(1)で示されるポリマー（粘度4.4Pa·s、平均分子量16500、ビニル基量0.012モル/100g）100重量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：CR-100）4重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：PAO-5010）8重量部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）12重量部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-303）3重量部を搅拌し、脱泡したのに、反応触媒として、ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金触媒を白金が次式(1)で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4} 当量となるように添加したものを挙げることができる。

【0041】

【化1】



(式中、 $\text{Rf}' = -(\text{CF}_3\text{OCF}_2)_x-(\text{CF}_2\text{OCF})_y-$ $x+y=97$)

または、前記接着剤として、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3, 3, 3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン（粘度1.0 Pa·s、珪素原子結合ビニル基含有量1.0重量%）100重量部、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルハイドロジエンシロキサン（3, 3, 3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン（粘度0.01 Pa·s、珪素原子結合ビニル基含有量0.5重量%）3.5重量部、フェロセン0.01重量部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒を、白金が分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3, 3, 3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサンに対して重量比で5 ppmとなるように添加したものを挙げることができる。

【0042】

本実施形態では、前記膜-電極構造体1a, 1bを次のようにして製造する。

【0043】

まず、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフイオン（商品名））、スルホン化ポリアリーレン化合物等の有機溶媒溶液から、キャスト法により固体高分子電解質膜2を形成する。固体高分子電解質膜2は、例えば50 μmの乾燥膜厚を備えている。

【0044】

次に、固体高分子電解質膜2の触媒層4が形成される側の、触媒層4が形成される領域の外周側の全周に亘る接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大高さR_{max}が5~50 μmの範囲にある金型を、加熱下に押圧する。この結果、前記金型の表面形状が転写され、固体高分子電解質膜2の接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大高さR_{max}が3~20 μmの範囲にある凹凸が形成される。

【0045】

次に、カーボンブラックに白金粒子を担持させた触媒粒子を、前記高分子電解質溶液からなるイオン導伝性バインダーに均一に分散させることにより触媒ペーストを調製する。

【0046】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）粒子との混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる多孔質拡散層5, 6を形成する。このとき、多孔質拡散層5は固体高分子電解質膜2の外周縁の内周側に納まる大きさとし、多孔質拡散層6は固体高分子電解質膜2と同一の大きさとする。

【0047】

次に、多孔質拡散層5の下地層上に全面に亘って、前記触媒ペーストを塗布し、乾燥させることにより触媒層3を形成する。一方、多孔質拡散層6には、触媒層4の外周側となる部分の全周に亘って、接着剤を塗布し、接着性支持層9を形成する。そして、接着性支持層9の内周側に、前記触媒ペーストを塗布し、乾燥させることにより触媒層4を形成する。

【0048】

このとき、膜一電極構造体1aでは触媒層4が触媒層3の外周縁の内周側に納まる大きさとする。また、膜一電極構造体1bでは触媒層3が触媒層4の外周縁の内周側に納まる大きさとする。

【0049】

次に、固体高分子電解質膜2を、触媒層3が形成された多孔質拡散層5と、触媒層4が形成され、触媒層4の外周側に全周に亘って接着性支持層9が形成された多孔質拡散層6とを、それぞれ触媒層3、4を備える側で高分子電解質膜2に積層して、加熱下に押圧する。この結果、固体高分子電解質膜2に触媒層3、4が接合されて一体化し、膜一電極構造体1a、1bを得ることができる。

【0050】

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。

【0051】

図3に示すように、本実施形態の膜一電極構造体1cは、接着性支持層9を構成する前記接着剤が、多孔質拡散層6が接着性支持層9を被覆する領域で多孔質拡散層6に浸透して、接着剤浸透層10を形成していること以外は、図1に示す膜一電極構造体1aと全く同一の構成を備えている。

【0052】

接着剤浸透層10では、多孔質拡散層6の空孔部に対する充填率が30～100%となる範囲で、前記接着剤が多孔質拡散層6に浸透している。この結果、接着性支持層9と多孔質拡散層6とが、接着剤浸透層10を介して一体化されている。

【0053】

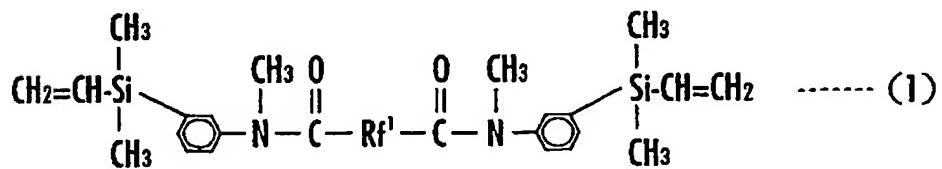
また、膜一電極構造体1cでは、触媒層3は触媒層4よりも大きく形成されており、触媒層4の外周縁は、固体高分子電解質膜2を挟んで、触媒層3の外周縁よりも内周側に位置している。しかし、図4に示す膜一電極構造体1dのように、触媒層4が触媒層3よりも大きく形成されていて、触媒層3の外周縁が、固体高分子電解質膜2を挟んで、触媒層4の外周縁よりも内周側に位置するようにしてもよい。

【0054】

本実施形態では、前記接着剤として、例えば、次式(1)で示されるポリマー（粘度4.4Pa·s、平均分子量16500、ビニル基量0.012モル/100g）100重量部、オルガノハイドロジエンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：CR-100）5重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：PAO-5010）8重量部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）12重量部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-303）3重量部を攪拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス(1,3-ジビニル-1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金触媒を白金が次式(1)で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4} 当量となるように添加したものを挙げることができる。

【0055】

【化2】



(式中、 $Rf' = -(CF_3OCF_2)_x - (CF_2OCF)_y$ $x+y=97$)

または、前記接着剤として、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3, 3, 3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン（粘度1.0 Pa·s、珪素原子結合ビニル基含有量1.0重量%）100重量部、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルハイドロジェンシロキシ（3, 3, 3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサン（粘度0.01 Pa·s、珪素原子結合ビニル基含有量0.5重量%）3.5重量部、フェロセン0.01重量部を搅拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1, 3-ジビニル-1, 1-3テトラメチルジシロキサン）白金触媒を、白金が分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル（3, 3, 3-トリフルオロプロピル）ポリシロキサンに対して重量比で5 ppmとなるように添加したものを挙げることができる。

【0056】

図1～4では、触媒層4の外周縁と接着性支持層9の内周縁とが密着して形成されているが、接着性支持層9は触媒層4の外周側に全周に亘って形成されればよく、触媒層4の外周縁と接着性支持層9の内周縁との間に隙間が設けられていてもよい。また、図1～4では、接着性支持層9が設けられている面と反対側の面では、触媒層3の上に同一の大きさの多孔質拡散層5が積層されているが、多孔質拡散層5は触媒層3より大きく、例えば固体高分子電解質膜2と同一の大きさを備えていてもよい。

【0057】

さらに、図1～4では、固体高分子電解質膜2の一方の面のみが、触媒層4と接着性支持層9とにより被覆されているが、他方の面についても触媒層3の外周側に全周に亘って接着性支持層9を形成し、触媒層3と接着性支持層9とにより被覆するようにしてもよい。この場合、接着性支持層9は、触媒層3の外周縁から外方に延在する固体高分子電解質膜2の少なくとも一部を被覆していればよく、全体を被覆する必要はない。

【0058】

膜一電極構造体1a, 1b, 1c, 1dでは、電極7を燃料極（アノード）として多孔質拡散層5を介して触媒層3に水素、メタノール等の還元性ガスを導入する一方、電極8を酸素極（カソード）として多孔質拡散層6を介して触媒層4に空気、酸素等の酸化性ガスを導入する。このようにすると、燃料極（電極7）側では、触媒層3に含まれる触媒の作用により、前記還元性ガスからプロトン及び電子が生成し、前記プロトンは固体高分子電解質膜2を介して、前記酸素極（電極8）側の触媒層4に移動する。そして、前記プロトンは、触媒層4に含まれる触媒の作用により、触媒層4に導入される前記酸化性ガス及び電子と反応して水を生成する。従って、前記燃料極と酸素極とを導線を介して接続することにより、前記燃料極で生成した電子を前記酸素極に送る回路が形成され、電流を取り出すことができ、膜一電極構造体1a, 1b, 1c, 1dを燃料電池として用いることができる。

【0059】

次に、本発明の実施例と比較例とを示す。

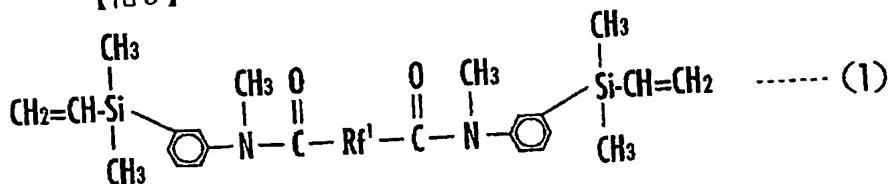
【実施例1】

【0060】

本実施例では、まず、次式（1）で示されるポリマー（粘度4.4 Pa·s、平均分子量16500、ビニル基量0.012モル/100g）100重量部、オルガノハイドロジェンポリシロキサン（鐘淵化学工業株式会社製、商品名：CR-100）4重量部、可塑剤（出光石油化学株式会社製、商品名：PAO-5010）8重量部、ヒュームドシリカ（日本シリカ工業株式会社製）12重量部、オルガノシラン（信越化学工業株式会社製、商品名：KBM-303）3重量部を搅拌し、脱泡したものに、反応触媒として、ビス（1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン）白金触媒のキシレン溶液（ $8 \cdot 3 \times 10^{-5}$ モル/ μ l）を、白金が式（1）で示されるポリマーのビニル基量のモル数に対して 5×10^{-4} 当量となるように添加して、接着剤を調製した。

【0061】

〔化3〕



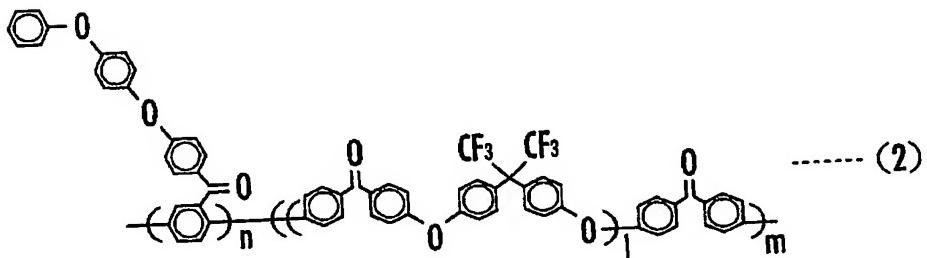
$$\left. \begin{array}{l} \text{式中, } Rf^1 = -(CF_3OCF_2)x - (CF_3OCF)y - \frac{x+y=97}{CF_3} \end{array} \right)$$

前記接着剤について、J I S K 6301に準拠して硬化後の引張破断伸びを測定したところ、210%であった。

【0062】 次に、次式(2)で示されるポリアリーレン化合物に濃硫酸を加え、スルホン化ポリアリーレン化合物を調製した。

[0063]

【化4】

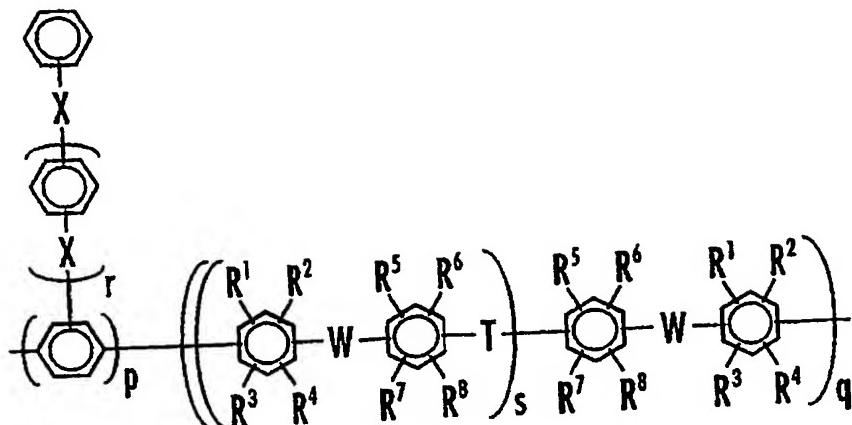


式(2)において、 $n:m = 0.5 \sim 100 : 99.5 \sim 0$ であり、1は1以上の整数である。

【0064】尚、本明細書では、「スルホン化ポリアリーレン化合物」とは、次式の構成を備えるポリマーのスルホン化物を意味する。

[0065]

【化5】



(式中、 $-X-$ は単結合、 $-O-$ または $-CO-$ であり、 $-W-$ は $-CO-$ 、
 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CF_2$ _x（ここで
 x は1～10の整数である）または $-C(CF_3)_2-$ であり、 $-T-$ は
 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-$ または $-S-$ であり、 R^1 ～ R^8 は
 フッ素原子、水素原子、アルキル基、アリール基またはアリル基であって
 互いに同一でも異なっていてもよく、 p は0.5～100であり、 q は
 $99.5 \sim 0$ であり、 r は0～10の整数であり、 s は1～100の整数である。)

式(2)で示されるポリアリーレン化合物は、次のようにして調製した。

式(2)の
[0066]

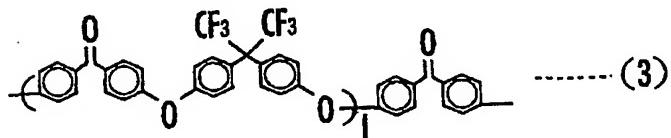
【0066】 まず、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサン
 ルオロプロパン(ビスフェノールAF)67.3重量部、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン53.5重量部、炭酸カリウム34.6重量部を、N, N-ジメチルアセトアミドとトルエンとの混合溶媒中、窒素雰囲気下で加熱し、攪拌しながら130℃で反応させた。反応により生成する水をトルエンと共に沸させて系外に除去しながら、水の生成が殆ど認められなくなるまで反応させた後、反応温度を徐々に150℃まで上げてトルエンを除去した。150℃で10時間反応を続けた後、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン3.3重量部を加え、さらに5時間反応した。

[0067]

【0067】 得られた反応液を冷却後、副生した無機化合物の沈殿物を濾過して除去し、濾液をメタノール中に投入した。沈殿した生成物を濾別、回収して乾燥後、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿し、次式(3)で示されるオリゴマーを得た(収率93%)。式(3)中、1の平均値は18.9であった。

[0068]

【化6】



ン) ニッケルジクロリド 1. 37 重量部、ヨウ化ナトリウム 1. 36 重量部、トリフェニルホスフィン 7. 34 重量部、亜鉛末 11. 0 重量部をフラスコに取り、乾燥窒素置換した。次に、N-メチル-2-ピロリドンを加え、80℃に加熱して攪拌下に4時間重合を行った。重合溶液をテトラヒドロフランで希釈し、塩酸/メタノールで凝固させ回収した。回収物に対してメタノール洗浄を繰り返し、テトラヒドロフランに溶解した。これをメタノールで再沈殿して精製し、濾集したポリマーを真空乾燥して、式(2)で示されるポリアリーレン化合物を得た(収率96%)。

【0069】

次に、次式(2)で示されるポリアリーレン化合物のスルホン化は、該ポリアリーレン化合物に96%硫酸を加え、窒素気流下に24時間攪拌することにより行った。得られた溶液を大量のイオン交換水中に注ぎ入れてポリマーを沈殿させ、洗浄水のpHが5になるまでポリマーの洗浄をくり返した後、乾燥して、イオン交換容量2.0 meq/gのスルホン化ポリアリーレン化合物を得た(収率96%)。

【0070】

次に、前記スルホン化ポリアリーレン化合物をN-メチルピロリドンに溶解して高分子電解質溶液を調製し、該高分子電解質溶液からキャスト法により成膜して、オープンにて乾燥することにより、乾燥膜厚50μmの固体高分子電解質膜2を調製した。

【0071】

次に、カーボンブラック(ファーネスブラック)に白金粒子を、カーボンブラック：白金=1:1の重量比で担持させて触媒粒子を調製した。次に、前記触媒粒子をイオン導伝性高分子バインダー溶液としてのパフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物(例えば、デュポン社製ナフィオン(商品名))溶液に、触媒粒子：バインダー溶液=1:1の重量比で均一に分散させることにより、触媒ペーストを調製した。

【0072】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子とを4:6の重量比で混合して得られた混合物をエチレングリコールに均一に分散させたスラリーを、カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて下地層を形成し、該カーボンペーパーと下地層とからなる多孔質拡散層5, 6を形成した。尚、多孔質拡散層5は固体高分子電解質膜2の外周縁の内周側に納まる大きさとし、多孔質拡散層6は固体高分子電解質膜2と同一の大きさとした。

【0073】

次に、多孔質拡散層5の下地層上に全面に亘って、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が0.5mg/cm²となるように塗布し、60℃で10分間加熱した後、減圧下に120℃で15分間加熱して、乾燥させることにより触媒層3を形成した。

【0074】

次に、多孔質拡散層6の触媒層4の外周側となる部分の全周に亘って、スクリーン印刷により前記接着剤を塗布し、接着性支持層9を形成した。次に、多孔質拡散層6に形成された接着性支持層9の内周側に、スクリーン印刷により前記触媒ペーストを白金量が0.5mg/cm²となるように塗布し、60℃で10分間加熱した後、減圧下に120℃で15分間加熱して、乾燥させることにより触媒層4を形成した。触媒層4は、触媒層3の外周縁の内周側に納まる大きさとした。

【0075】

次に、固体高分子電解質膜2を触媒層3, 4で挟持し、150℃、2.5MPaで15分間のホットプレスを行うことにより一体化し、図1に示す膜-電極構造体1aを製造した。

【0076】

次に、接着性支持層9の接着強度の測定と、接着性支持層9の端縁部近傍における固体高分子電解質膜2の応力集中を調べる試験とに用いるために、図5に示す膜-電極構造体11aを製造した。膜-電極構造体11aは、次の点を除いて、膜-電極構造体1aと全く同一の構成を備えている。

(1) 触媒層3、4が同一の大きさを備え固体高分子電解質膜2を挟んで外周縁が一致するように積層されている点。

(2) 多孔質拡散層5が触媒層3の外周縁から外方に延在している点。

(3) 固体高分子電解質膜2と多孔質拡散層6とが接着性支持層9の外周縁から外方に延在している点。

(4) 触媒層4の外周縁と接着性支持層9の内周縁との間に間隙9aが設けられている点。

【0077】

次に、膜一電極構造体11aを、23℃、相対湿度30%の環境下に100時間放置した後、多孔質拡散層5のカーボンペーパーのみを剥離し、図5の断面方向に沿って、1cm幅の短冊状に裁断して試験片を作成した。

【0078】

次に、前記試験片の接着性支持層9の外周縁から外方に延在された固体高分子電解質膜2と多孔質拡散層6との端部を持ち、互いに離反する方向に1mm/秒の速度で引張り、接着性支持層9が剥離しつつあるときの荷重を剥離強度として測定した。測定は、試験片5個について行い、その平均値を求めて初期強度とした。結果を表1に示す。

【0079】

次に、燃料電池運転中の高温、高湿環境を想定して、前記試験片をポリテトラフルオロエチレン製のパンチングシートで挟み、面圧490kPaの荷重を付与して、95℃の水に5時間浸漬し、100℃で5時間乾燥する操作を1サイクルとして繰り返す処理を行った。前記処理を10サイクル、50サイクル、100サイクル、200サイクルの各サイクル行った後に、前記初期強度と全く同一にして各サイクル後の剥離強度を求めた。結果を表1に示す。

【0080】

また、前記処理を10サイクル、50サイクル、100サイクル、200サイクルの各サイクル行った後に、固体高分子電解質膜2の間隙9aに面する部分と、接着性支持層9の外周縁の近傍の部分とのクラックの有無を光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡により調べ、各サイクル後の応力集中の指標とした。応力集中は、前記部分のクラックが多いほど、大である。結果を表2に示す。

【実施例2】

【0081】

本実施例では、ヒュームドシリカの配合量を20部とした以外は、実施例1と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例1と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、150%であった。

【0082】

次に、実施例1で用いた接着剤に代えて、本実施例で調製した前記接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜一電極構造体1aと、図5に示す膜一電極構造体11aとを製造し、実施例1と全く同一にして固体高分子電解質膜2の応力集中を調べた。結果を表2に示す。

【実施例3】

【0083】

本実施例では、まず、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン(粘度1.0Pa·s、珪素原子結合ビニル基含有量1.0重量%)100重量部、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルハイドロジエンシロキサン(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサン(粘度0.01Pa·s、珪素原子結合ビニル基含有量0.5重量%)3.5重量部、フェロセン0.01重量部を搅拌し、脱泡した後に、反応触媒として、ビス(1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン)白金触媒のキシレン溶液($8 \cdot 3 \times 10^{-5}$ モル/ μ l)を、白金が分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチル(3,3,3-トリフルオロプロピル)ポリシロキサンに対して重量比で5ppmとなる

ようには添加して、接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例1と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、250%であった。

【0084】

次に、実施例1で用いた接着剤に代えて、本実施例で調製した前記接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜ー電極構造体1aと、図5に示す膜ー電極構造体11aとを製造し、実施例1と全く同一にして接着性支持層9の剥離強度を求めた。結果を表1に示す。

【0085】

また、実施例1と全く同一にして固体高分子電解質膜2の応力集中を調べた。結果を表2に示す。

【0086】

〔比較例1〕

本比較例では、式(1)で示されるポリマーに代えて、分子内にフッ素原子を含まないイソブチレン樹脂(鐘淵化学工業株式会社製、商品名：エピオン)を用いた以外は実施例1と全く同一にして接着剤を調製した。

【0087】

次に、実施例1で用いた接着剤に代えて、本比較例で調製した前記接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜ー電極構造体1aと、図5に示す膜ー電極構造体11aとを製造し、実施例1と全く同一にして接着性支持層9の剥離強度を求めた。結果を表1に示す。

【0088】

〔比較例2〕

本比較例では、実施例1で用いた接着剤に代えて、分子内にフッ素原子を含まないシリコーン系接着剤(株式会社スリーポンド製、商品名：1209)を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜ー電極構造体1aと、図5に示す膜ー電極構造体11aとを製造し、実施例1と全く同一にして接着性支持層9の剥離強度を求めた。結果を表1に示す。

【0089】

〔比較例3〕

本比較例では、実施例1で用いた接着剤に代えて、分子内にフッ素原子を含まないシリコーン系接着剤(株式会社スリーポンド製、商品名：1211)を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜ー電極構造体1aと、図5に示す膜ー電極構造体11aとを製造し、実施例1と全く同一にして接着性支持層9の剥離強度を求めた。結果を表1に示す。

【0090】

〔比較例4〕

本比較例では、ヒュームドシリカの配合量を30部とした以外は、実施例1と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例1と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、120%であった。

【0091】

次に、実施例1で用いた接着剤に代えて、本比較例で調製した前記接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜ー電極構造体1aと、図5に示す膜ー電極構造体11aとを製造し、実施例1と全く同一にして固体高分子電解質膜2の応力集中を調べた。結果を表2に示す。

【0092】

〔比較例5〕

本比較例では、ヒュームドシリカの配合量を40部とした以外は、実施例1と全く同一にして接着剤を調製した。前記接着剤について、実施例1と全く同一にして硬化後の引張破断伸びを測定したところ、90%であった。

【0093】

次に、実施例1で用いた接着剤に代えて、本比較例で調製した前記接着剤を用いた以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜一電極構造体1aと、図5に示す膜一電極構造体11aとを製造し、実施例1と全く同一にして固体高分子電解質膜2の応力集中を調べた。結果を表2に示す。

【0094】

【表1】

接着性支持層9の剥離強度 (gf/cm)

	実施例1	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
初期強度	158	122	52	31	84
10サイクル後	141	101	剥離	剥離	40
50サイクル後	131	90	剥離	剥離	剥離
100サイクル後	117	83	剥離	剥離	剥離
200サイクル後	98	75	剥離	剥離	剥離

【0095】

【表2】

接着性支持層9の硬化後の引張破断伸びと

固体高分子電解質膜2のクラックの有無

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例4	比較例5
引張破断伸び(%)	210	150	250	120	90
10サイクル後	○	○	○	○	○
50サイクル後	○	○	○	○	×
100サイクル後	○	○	○	×	×
200サイクル後	○	○	○	×	×

○…クラックなし

×…クラックあり

表1から、分子内にフッ素分子を含む接着剤からなる接着性支持層9（実施例1、3）は、燃料電池運転中の高温、高湿環境を想定した処理を200サイクル繰り返した後でも剥離強度が高く良好な接着強度を得ることができることが明らかである。これに対し、分子内にフッ素分子を含まない接着剤からなる接着性支持層9（比較例1～3）は、初期剥離強度が低く、前記処理により容易に剥離し、十分な接着強度を得ることができないことが明らかである。

【0096】

また、表2から、硬化後の引張破断伸びが150%以上である接着剤からなる接着性支持層9を使用した場合（実施例1～3）には、燃料電池運転中の高温、高湿環境を想定した処理を200サイクル繰り返した後でも、固体高分子電解質膜2にクラックが認められず、応力集中が緩和されていることが明らかである。これに対し、硬化後の引張破断伸び

が150%未満である接着剤からなる接着性支持層9を使用した場合（比較例4，5）には、前記処理により容易に固体高分子電解質膜2にクラックが生じ、応力集中を緩和できないことが明らかである。

【実施例4】

【0097】

本実施例では、実施例1と全く同一の高分子電解質溶液からキャスト法により形成した膜を、オーブンにて80℃の温度で2時間乾燥することにより、乾燥膜厚50μmの固体高分子電解質膜2を調製した。得られた固体高分子電解質膜2は、蒸留水中に24時間浸漬して、不純物を除去したのち、乾燥した。

【0098】

次に、実施例1で用いた固体高分子電解質膜2に代えて、本実施例で調製した固体高分子電解質膜2を用い、該固体高分子電解質膜2の接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大高さR_{max}が3～20μmの範囲にある凹凸（図示せず）を形成した以外は、実施例1と全く同一にして図1に示す膜一電極構造体1aと、図5に示す膜一電極構造体11aとを製造した。

【0099】

前記凹凸の形成は、固体高分子電解質膜2の触媒層4が形成される側の、触媒層4が形成される領域の外周側の全周に亘る接着性支持層9が形成される領域に、表面粗さの最大高さR_{max}が5～50μmの範囲にある「シボ」を備える金型を、40℃、10MPaで10分間プレスすることにより行った。この結果、前記金型の「シボ」の形状が転写され、固体高分子電解質膜2の接着性支持層9が形成される領域に、前記凹凸が形成された。

【0100】

次に、本実施例で得られた膜一電極構造体11aについて、実施例1と全く同一にして接着性支持層9の剥離強度（初期強度）を求めたところ、208gf/cmであった。従って、本実施例の製造方法によれば、実施例1，3で得られた膜一電極構造体1a，11aの接着性支持層9よりも、さらに優れた接着強度を備える接着性支持層9が得られることが明らかである。

【実施例5】

【0101】

本実施例では、まず、オルガノハイドロジエンポリシロキサンの使用量を5重量部とした以外は、実施例1と全く同一にして接着剤を調製した。次に、触媒層3を形成するときに、触媒ペーストを減圧下に120℃で30分間加熱して乾燥させ、接着性支持層9を形成するときに、多孔質拡散層6が接着性支持層9を被覆する領域に前記接着剤を浸透せしめ、接着剤浸透層10を形成したこと以外は、実施例1と全く同一にして、図3に示す膜一電極構造体1cを製造した。

【0102】

本実施例では、多孔質拡散層6の触媒層4の外周側となる部分の全周に亘って、スクリーン印刷機（マイクロテック社製、商品名：MT-750T）により前記接着剤を塗布し、接着性支持層9を形成した。このとき、前記スクリーン印刷機において、ステンレス（SUS304）製で線径30μm、目開き250メッシュ/インチのスクリーンを用い、多孔質拡散層6が接着性支持層9を被覆する領域に、多孔質拡散層6の空孔部に対する充填率が40%となるようにして前記接着剤を浸透せしめ、接着剤浸透層10を形成した。

【0103】

次に、多孔質拡散層6の耐圧強度を測定するために、図6に示す膜一電極構造体11bを製造した。膜一電極構造体11bは、次の点を除いて、膜一電極構造体1cと全く同一の構成を備えている。

(1) 触媒層3，4が同一の大きさを備え固体高分子電解質膜2を挟んで外周縁が一致するように積層されている点。

(2) 多孔質拡散層5が触媒層3の外周縁から外方に延在されている点。

(3) 固体高分子電解質膜2と多孔質拡散層6とが接着性支持層9の外周縁から外方に延

在されている点。

(4) 触媒層 4 と接着性支持層 9との間に間隙 9a が設けられている点。

【0104】

次に、膜一電極構造体 11b を、23℃、相対湿度30%の環境下に12時間放置した後、接着性支持層 9 と接着剤浸透層 10 とが設けられている部分に $0 \sim 800 \text{ N/cm}^2$ の荷重を加えた後、該荷重を解放し、該荷重に対する該部分の多孔質拡散層 6 の塑性変形量を測定して、多孔質拡散層 6 の耐圧強度の指標とした。結果を図 7 に示す。

【実施例 6】

【0105】

本実施例では、実施例 5 で用いたものと同一のスクリーン印刷機において、ポリエスチル製で線径 $4.5 \mu\text{m}$ 、目開き 150 メッシュ/インチのスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 60% となるようにして前記接着剤を浸透せしめて、接着剤浸透層 10 を形成した以外は、実施例 5 と全く同一にして図 3 に示す膜一電極構造体 1c と、図 6 に示す膜一電極構造体 11b とを製造し、実施例 5 と全く同一にして多孔質拡散層 6 の耐圧強度を調べた。結果を図 7 に示す。

【実施例 7】

【0106】

本実施例では、実施例 5 で用いたものと同一のスクリーン印刷機において、ポリエスチル製で線径 $5.5 \mu\text{m}$ 、目開き 100 メッシュ/インチのスクリーンを用い、多孔質拡散層 6 が接着性支持層 9 を被覆する領域に、多孔質拡散層 6 の空孔部に対する充填率が 70% となるようにして前記接着剤を浸透せしめて、接着剤浸透層 10 を形成した以外は、実施例 5 と全く同一にして図 3 に示す膜一電極構造体 1c と、図 6 に示す膜一電極構造体 11b とを製造し、実施例 5 と全く同一にして多孔質拡散層 6 の耐圧強度を調べた。結果を図 7 に示す。

【0107】

図 7 から、接着剤浸透層 10 を備える膜一電極構造体 11b (実施例 5 ~ 7) によれば、荷重に対する塑性変形量が小さく耐圧強度に優れており、多孔質拡散層 6 の塑性変形や損傷を抑制することができる事が明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0108】

【図 1】本発明の第 1 の実施形態に係る膜一電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図 2】本発明の第 1 の実施形態に係る膜一電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

【図 3】本発明の第 2 の実施形態に係る膜一電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図 4】本発明の第 2 の実施形態に係る膜一電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

【図 5】接着性支持層の接着強度の測定と、該接着性支持層の端縁部近傍における応力集中を調べる試験とに用いる膜一電極構造体の構成を示す説明的断面図。

【図 6】多孔質からなる拡散層の耐圧強度の測定に用いる膜一電極構造体の構成を示す説明的断面図。

【図 7】多孔質からなる拡散層の耐圧強度の指標として荷重に対する塑性変形量を示すグラフ。

【図 8】従来の膜一電極構造体の一構成例を示す説明的断面図。

【図 9】従来の膜一電極構造体の他の構成例を示す説明的断面図。

【符号の説明】

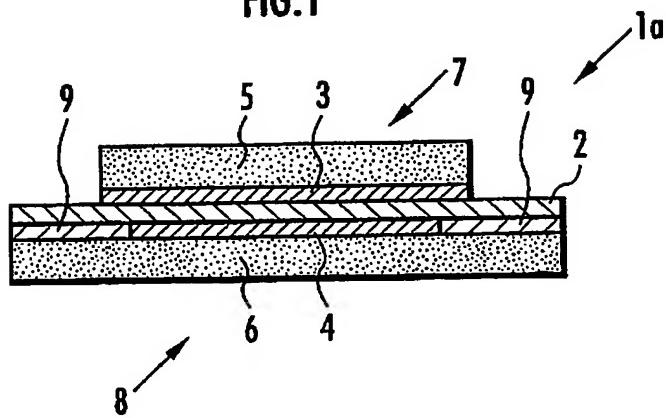
【0109】

1a, 1b, 1c, 1d, 11a, 11b … 膜一電極構造体、 2 … 固体高分子電解質

膜、 3， 4…触媒層、 7， 8…拡散層、 9…接着性支持層、 10…接着剤浸透層
。

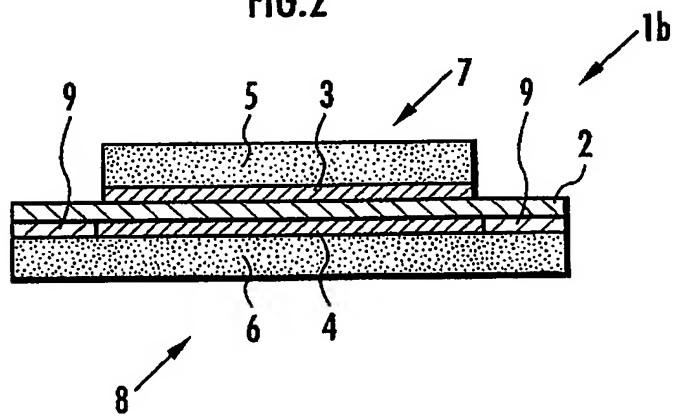
【書類名】 図面
【図 1】

FIG.1



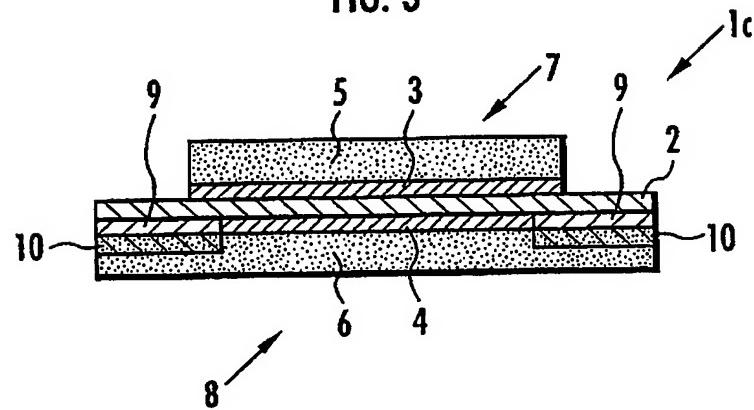
【図 2】

FIG.2



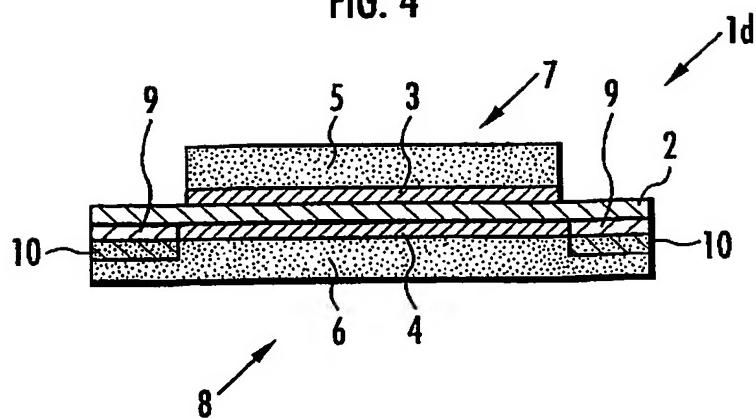
【図 3】

FIG.3



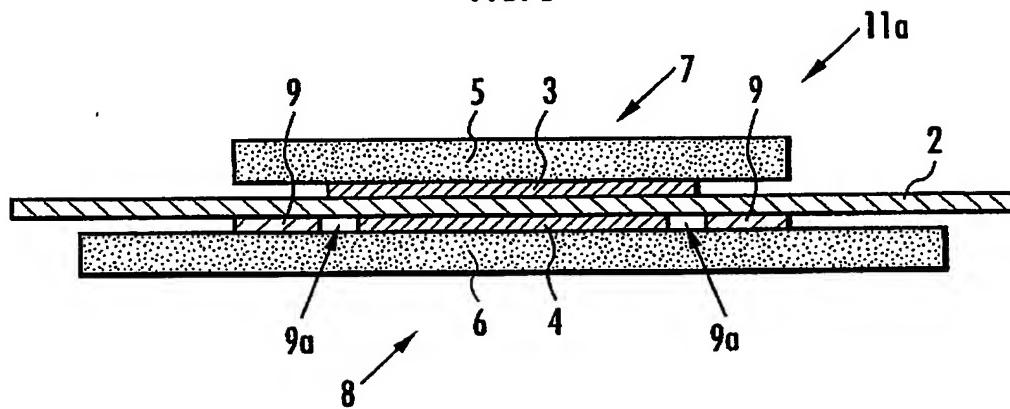
【図4】

FIG. 4



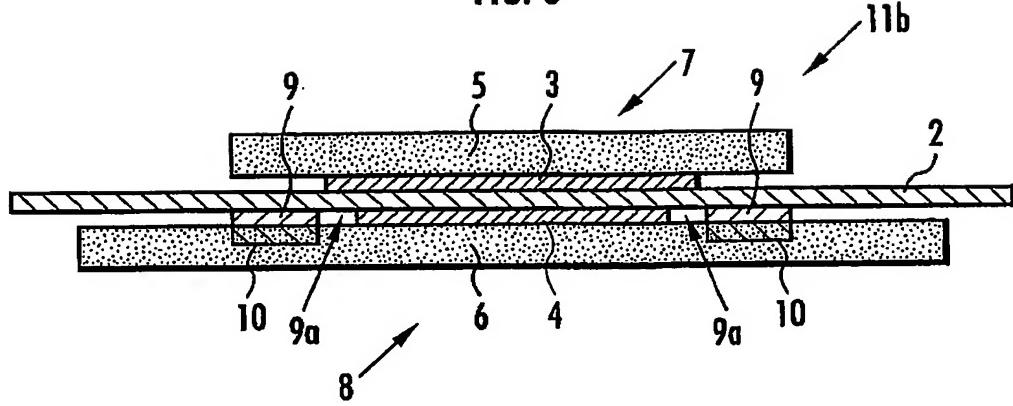
【図5】

FIG. 5



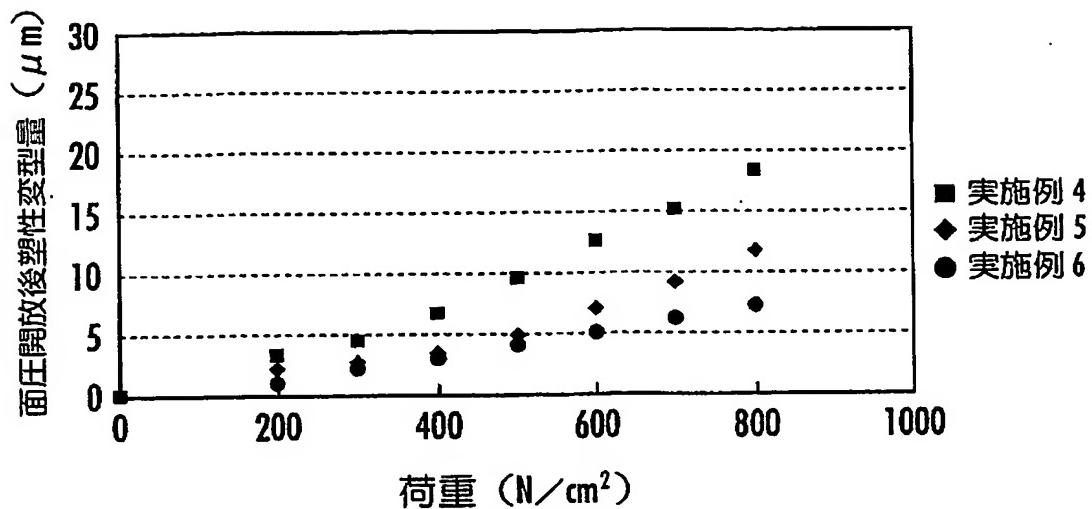
【図6】

FIG. 6



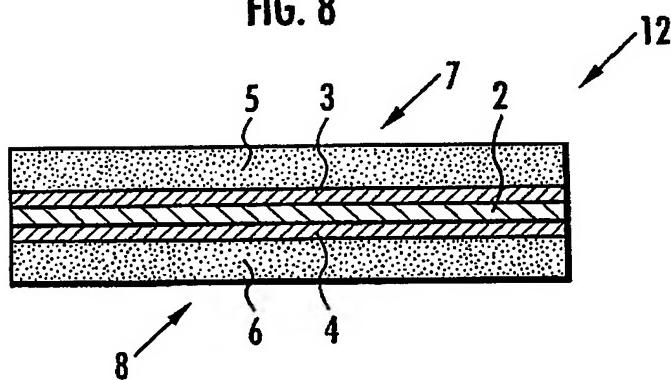
【図 7】

FIG. 7



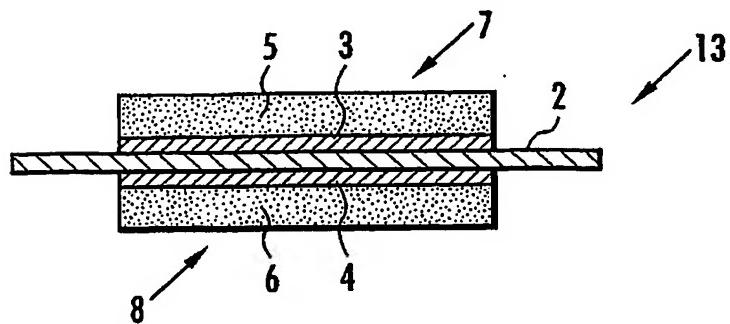
【図 8】

FIG. 8



【図 9】

FIG. 9



【書類名】要約書

【要約】

【課題】燃料電池運転中の高温、高湿環境下でも固体高分子電解質膜から剥離しない接着性支持層を備える膜一電極構造体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】固体高分子電解質膜2は、その内周側に位置する触媒層3，4により挟持されており、一方の面が、触媒層3，4と、接着性支持層9とにより被覆されている。接着性支持層9は分子構造中にフッ素原子を有する接着剤からなる。前記接着剤は、硬化後に150%以上の引張破断伸びを備える。触媒層3，4と接着性支持層9とを被覆する多孔質拡散層5，6を備え、接着性支持層9は接着剤浸透層10により拡散層6と一体化している。固体高分子電解質膜2の接着性支持層9により被覆される部分に、最大高さR_{max}が3～20μmの範囲にある凹凸を形成し、該凹凸が形成された部分に、接着性支持層9を、加熱下に押圧して接合する。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-360241
受付番号	50301742167
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成 15 年 10 月 24 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000005326
【住所又は居所】	東京都港区南青山二丁目 1 番 1 号
【氏名又は名称】	本田技研工業株式会社

【代理人】

【識別番号】	100077805
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木二丁目 1 番 1 号 新宿マイン ズタワー 16 階 創成国際特許事務所
【氏名又は名称】	佐藤 辰彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100077665
【住所又は居所】	東京都渋谷区代々木 2 丁目 1 番 1 号 新宿マイン ズタワー 16 階 桐朋国際特許法律事務所
【氏名又は名称】	千葉 剛宏

特願 2003-360241

出願人履歴情報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区南青山二丁目1番1号
氏名 本田技研工業株式会社